

BEST AVAILABLE COPY

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 55 663.6

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

**Anmeldetag:** 28. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** Kodak Polychrome Graphics GmbH, Osteroode/DE

**Bezeichnung:** Strahlungsempfindliche Elemente

**IPC:** G 03 F, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

KPG Inv. 1203  
Kodak Polychrome Graphics GmbH  
u.Z.: G 2768 DE

1

SSIUS & PARTNER  
PATENTANWÄLTE  
SIEBERTSTR. 4  
81675 MÜNCHEN

28. Nov. 2002

## STRAHLUNGSEMPFINDLICHE ELEMENTE

Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Elemente, insbesondere strahlungsempfindliche Elemente, deren Beschichtung ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit mindestens einer P-OH Gruppe und ein Biuret-Oligomer enthält. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente, eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, geeignet für die Herstellung solcher Elemente, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines bebilderten Elements aus solchen strahlungsempfindlichen Elementen.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Eine solche Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten, wobei ein Film auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungs-

quelle belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht erreicht, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der von Licht nicht erreichte Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von lichtempfindlichen Materialien, wie z.B. Lötmasken für gedruckte Schaltungen und Druckplatten, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z.B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es ebenfalls wichtig, dass Laser niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässiger sind als Laser hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

Es ist bekannt, dass die radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von photoreduzierbaren Farbstoffen und Reduktionsmitteln, z.B. Aminen initiiert werden kann (US-A-3,097,096). Die EP-A-122 223 offenbart Photoinitiatoren und photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die Metallocene enthalten. Durch den Einsatz solcher Metallocene konnte die Empfindlichkeit der photopolymerisierbaren Schicht erhöht und damit die notwendige Bestrahlungsdauer und die erforderliche Leistung der Strahlungsquelle verringert werden. Es wurde auch versucht, durch Einsatz von weiter modifizierten Metallocenen verbesserte Ergebnisse zu erhalten, so z.B. in der EP-A-401 165, der US-A-4,590,287, der EP-A-255 486, der EP-A-256 981 und der US-A-5,106,722.

Die DE-A-40 08 815 beschreibt ein photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens

einer polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe im Molekül und eine Metallocenverbindung als Photoinitiator enthält.

Um eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit zu erzielen, wurde versucht, die Metallocenverbindung gemeinsam mit einem Coinitiator einzusetzen. So offenbart die EP-B-269 573 flüssige Gemische von Photoinitiatoren, bei denen es sich um Lösungen von Titanoxenverbindungen in flüssigen Photoinitiatoren vom Typ der  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Aminoacetophenonderivate handelt.

In der DE-A-38 32 032 wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, einen photoreduzierbaren Farbstoff und als Initiator eine Metallocenverbindung und einen Coinitiator enthält. Bei dem Coinitiator handelt es sich um eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung, die zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit dienen soll. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem Triazinring im Grundkörper, der zwei Trihalogenmethylgruppen trägt.

Die DE-A-40 13 358 beschreibt ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists unter Verwendung von Metallocenverbindungen als Photoinitiator, durch das eine Verbesserung der Empfindlichkeit erzielt werden soll.

In der US-A-3,717,558 sind Metallocene von Nebengruppenelementen in Kombination mit einem weiteren Photoinitiator, der eine aktivierte halogenhaltige Gruppe aufweist, für den Einsatz in photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien beschrieben. Diese Initiatorkombinationen sind aber sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich und dadurch für die Herstellung von Druckplatten und Resistmaterialien wenig geeignet.

Es ist auch bekannt, dass man eine Kombination aus speziellen Organometallverbindungen und Oniumsalzen in einem Härtungsmittel für polymerisierbare Zusammensetzungen einsetzen kann (US-A-5,086,086). Als Metallocenverbindung werden hier Organometallverbindungen eingesetzt, deren wesentliches Merkmal darin besteht, dass mindestens eine Metall-Metall-Sigma-Bindung vorhanden ist, d.h., dass mindestens zwei Übergangsmetallatome in einem Komplex vorliegen. Die Härtungsmittel von US-A-5,086,086 werden nicht gemeinsam mit Farbstoffen zur lichtinduzierten Polymerisation eingesetzt.

Die US-A-4,971,892 offenbart photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die insbesondere für Druckplatten geeignet sind, und die gegenüber sichtbarem Licht eine hohe Empfindlichkeit aufweisen sollen. Diese photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten als Initiatorsystem für die radikalische Polymerisation einen Initiator ausgewählt aus Diaryliodoniumsalzen, halogenierten Triazinen und Triarylsulfoniumsalzen sowie einen speziellen Mero-cyaninfarbstoff.

Die US-A-4,959,297 betrifft photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die wenigstens ein Vinylmonomer, das zur Radikalpolymerisation befähigt ist, ein Photoinitiatorsystem, ein Diaryliodoniumsalz, ein Pigment, eine oder mehrere elektronenschiebende Verbindungen und Hilfsstoffe enthalten. Schließlich offenbart DE-A-4,217,495 ein photopolymerisierbares Gemisch und ein daraus hergestelltes Aufzeichnungsmaterial.

In DE-A-4,418,645 wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das ein Bindemittel, eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und einen oder mehrere im Bereich von 250 nm bis 700 nm absorbierende Farbstoffe enthält, sowie ein Initiatorsystem, welches mindestens eine Metallocenverbindung und mindestens eine Oniumverbindung enthält.

In US-A-4,147,552 werden lichtempfindliche Zusammensetzungen beschrieben, die eine Verbindung mit einer olefinischen Doppelbindung oder einer Azidgruppe und einen Coumarin-Sensibilisator enthält.

Die Verwendung von Coumarinen, insbesondere Ketocoumarinen, in lichtempfindlichen Zusammensetzungen wird auch in US-5,011,755 beschrieben; die Ketocoumarine werden dort zusammen mit Titanocenen eingesetzt.

EP-A-0738928 beschreibt Zusammensetzungen, die mit sichtbarem Licht polymerisiert werden können. Als Polymerisationsinitiator wird ein Gemisch aus Coumarinfarbstoff, einer Arylboratverbindung und einem halogen-substituierten s-Triazin oder Diphenyliodoniumsalz verwendet.

Coumarine werden auch in EP-A-0747771 in Kombination mit Titanocenen in lichtempfindlichen Zusammensetzungen eingesetzt.

In EP-A-1041074 werden 4-Cyanocoumarinderivate und ihre Verwendung in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen beschrieben, während EP-A-1078926

3-Formylcoumarinderivate für photopolymerisierbare Zusammensetzungen offenbart. Die US-Patente 4,921,827, 4,965,171 und 4,971,892 beschreiben photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die einen Merocyanin-Sensibilisator und ein Diaryliodoniumsalz enthalten.

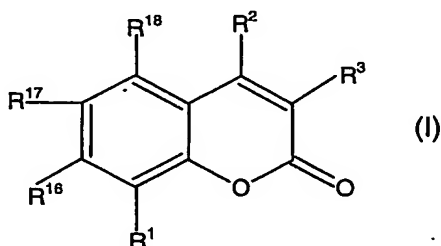
EP-A-0793145 beschreibt einen lichtempfindlichen Lithographie-Druckplattenvorläufer, dessen lichtempfindliche Beschichtung ein Monomer mit einer (Meth)acryloylgruppe und einer Phosphatgruppe sowie ein Bindemittel mit Carboxylgruppen enthält. Der verwendete Aluminiumträger wird vor der Beschichtung elektrochemisch aufgeraut und einer Anodisierung unterworfen; beim Aufrauen wird ein Salzsäureelektrolyt verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Haftung der Beschichtung auf dem Träger unzureichend ist, was sich z.B. auch in geringen Auflagenhöhen bemerkbar macht. In EP-A-0851299 wird versucht, dieses Problem zu lösen, indem eine lichtempfindliche Beschichtung, enthaltend ein Monomer mit (Meth)acryloylgruppe und Phosphatgruppe auf einen mit Salpetersäureelektrolyt elektrochemisch aufgerauten Al-Träger aufgebracht wird. Lithographische Druckplatten, deren Al-Träger mit Salpetersäure elektrochemisch aufgeraut worden sind, laufen jedoch schlechter frei als Platten, deren Träger mit HCl elektrochemisch aufgeraut wurden. Außerdem ist mit geringen Mengen  $\text{HNO}_3$  verunreinigtes Abwasser ökologisch bedenklicher als mit HCl verunreinigtes.

Trotz der bereits erzielten Fortschritte bei der Verbesserung der Haftung auf dem Träger und der Steigerung der Strahlungsempfindlichkeit von photopolymerisierbaren Gemischen besteht weiterhin ein Bedarf an Gemischen mit noch weiter verbesserten Eigenschaften, insbesondere einer exzellenten Strahlungsempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit.

Es ist Aufgabe der Erfindung, neue strahlungsempfindliche Elemente zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den im Stand der Technik bekannten verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine hohe Lichtempfindlichkeit (speziell bei Belichtung mit Violet-Laserdioden und FD-YAG Lasern), eine hohe Auflösung bei gleichzeitiger guter Lagerbeständigkeit, eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Träger und – im Falle von Druckplatten – schnelles Freilaufen und hohe Auflagenleistung auf der Druckmaschine.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:

- (a) einen Aluminium-Träger, der durch elektrochemische Aufrauung und gegebenenfalls anschließende Anodisierung und/oder Hydrophilisierung vorbehandelt worden ist, wobei die elektrochemische Aufrauung unter Verwendung eines Salzsäureelektrolyten oder eines Elektrolyten, der im Wesentlichen aus Salzsäure besteht, durchgeführt wurde, und
- (b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend
- (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer P-OH Gruppe,
  - (ii) mindestens einen Sensibilisator der Formel (I),



in der

$R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  unabhängig ausgewählt werden aus -H, Halogenatom, einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest, -OH, -O- $R^4$  und -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, wobei  $R^4$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest ist und  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,

oder  $R^1$  und  $R^{16}$ ,  $R^{16}$  und  $R^{17}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum Phenylring benachbarten Stellungen bilden,

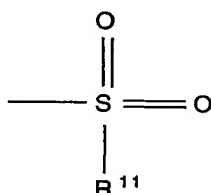
oder  $R^{16}$  oder  $R^{17}$  mit seinen beiden benachbarten Substituenten jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum Phenylring benachbarten Stellungen bildet,

wobei jeder gebildete 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ring unabhängig mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R<sup>1</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> verschieden von Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl ist,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylrest, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Arylrest oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> Aralkylrest ist und

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Substituent, ausgewählt aus -COOH, -COOR<sup>7</sup>, -COR<sup>8</sup>, -CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -CN, einem C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Arylrest, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> Aralkylrest, einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, einem Rest -CH=CH-R<sup>12</sup> und

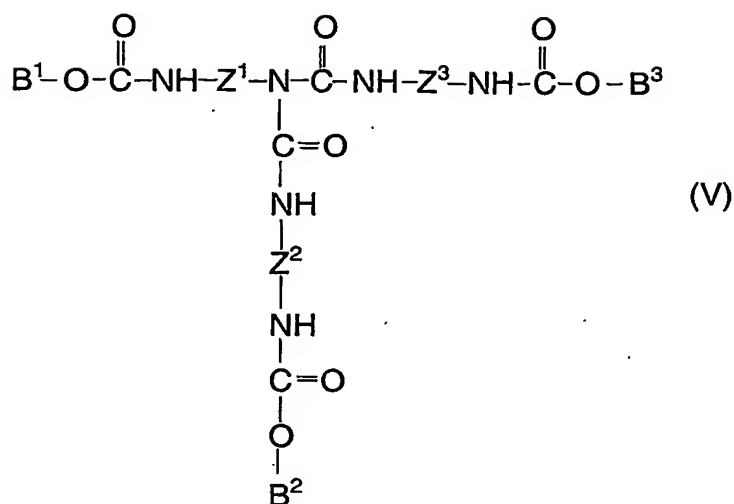


ist, wobei R<sup>7</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylrest ist, R<sup>8</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Rest ist, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylrest ausgewählt werden, R<sup>11</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl- oder Alkenylrest, ein heterocyclischer nichtaromatischer Ring oder ein C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> Arylrest mit gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus O, S und N, ist, und R<sup>12</sup> ein C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Arylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gegebenenfalls aromatischer Ring ist;

oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gegebenenfalls aromatischen Ring;

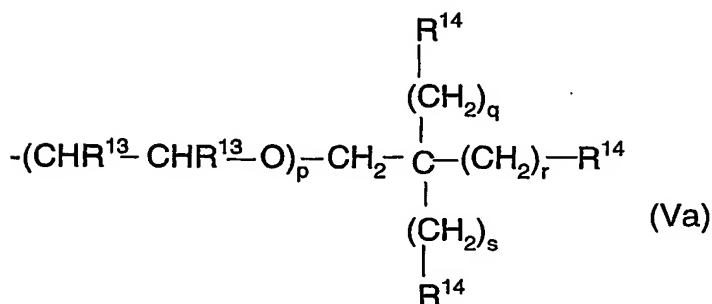
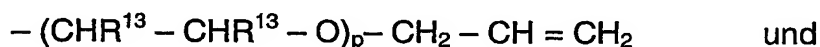
- (iii) mindestens einen Coinitiator ausgewählt aus einer Oniumverbindung, einer Hexaarylbiimidazolverbindung und einer Trihalogenmethylverbindung;
- (iv) mindestens ein Biuret-Oligomer der Formel (V)





wobei  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  und  $\text{Z}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_{18}$  Alkandiyl und  $\text{C}_6$  -  $\text{C}_{20}$  Arylen,

$\text{B}^1$ ,  $\text{B}^2$  und  $\text{B}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



wobei  $\text{R}^{13}$  unabhängig aus einem Wasserstoffatom und  $-\text{CH}_3$  ausgewählt wird und  $p = 0$  oder eine ganze Zahl von 1-10 ist, jedes  $\text{R}^{14}$  unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest



$\text{R}^{15}$  ein Wasserstoffatom oder ein  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_{12}$ -Alkylrest ist und

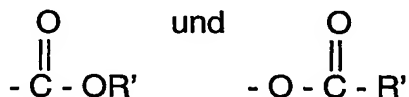
$q$ ,  $r$  und  $s$  unabhängig voneinander 0 oder 1 sind ,

mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  mindestens ein  $R^{14}$  verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  alle für einen Rest der Formel (Va) stehen, und

- (v) gegebenenfalls ein oder mehrere Metallocene.

Im Rahmen dieser Erfindung wird - sofern nicht anders definiert - mit dem Ausdruck „5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Rest“ ein gesättigter oder ungesättigter cyclischer Rest verstanden, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N, ersetzt sind; vorzugsweise sind ein oder zwei C-Atome ersetzt. Der heterocyclische Rest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen. Im Falle eines ungesättigten Restes kann es sich um einen aromatischen oder nicht-aromatischen Rest handeln.

Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Alkylrest, Alkandiyrest bzw. der Alkyleinheit eines Alkylrestes ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Jod),  $C_1$ - $C_{12}$  Alkoxyresten,

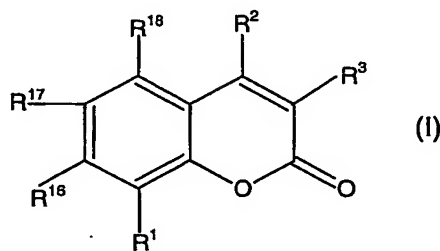


(wobei  $R'$  aus  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl ausgewählt wird), aufweist.

Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Arylrest bzw. der Aryleinheit eines Alkylrestes ein Phenylrest oder ein Phenylrest mit einem oder mehreren ankondensierten weiteren aromatischen Kohlenwasserstoffringen verstanden, wobei der Phenylring und/oder die ankondensierten Ringe gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen.

Mit der verkürzten Schreibweise (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat ist sowohl die Acrylsäure als auch die Methacrylsäure bzw. sowohl das Methacrylat als auch das Acrylat gemeint.

Ein wesentlicher Bestandteil der strahlungsempfindlichen Beschichtung ist der Coumarin-Sensibilisator der Formel (I),



in der

$R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  unabhängig ausgewählt werden aus -H, Halogenatom, einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest, -OH, -O- $R^4$  und -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, wobei  $R^4$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest (vorzugsweise  $C_1$ - $C_6$  Alkyl), ist, und  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,

oder  $R^1$  und  $R^{16}$ ,  $R^{16}$  und  $R^{17}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum in Formel (I) gezeigten Phenylring benachbarten Stellung bilden,

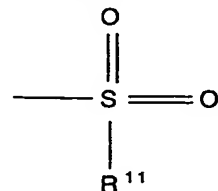
oder  $R^{16}$  oder  $R^{17}$  mit seinen beiden benachbarten Substituenten jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum in Formel (I) gezeigten Phenylring benachbarten Stellungen bildet,

wobei jeder gebildete 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ring unabhängig mit  $C_1$ - $C_6$  Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus  $R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  verschieden von Wasserstoff und  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl ist,

$R^2$  ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest ist und

$R^3$  ein Wasserstoffatom oder ein Substituent, ausgewählt aus  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}^7$ ,  $-\text{COR}^8$ ,  $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ ,  $-\text{CN}$ , einem  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  Arylrest,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$  Aralkylrest, einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen, gegebenenfalls benzokondensiertem Rest, einem Rest  $-\text{CH}=\text{CH-R}^{12}$  und



ist, wobei  $R^7$  ein  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  Alkylrest ist,  $R^8$  ein  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  Alkylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Rest ist,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,  $R^{11}$  ein  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  Alkyl- oder Alkenylrest, ein heterocyclischer nichtaromatischer Ring oder ein  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  Arylrest mit gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus O, S und N, ist, und  $R^{12}$  ein  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  Arylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gegebenenfalls aromatischer Ring ist;

oder  $R^2$  und  $R^3$  bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ring.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung Strahlung absorbieren, aber allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, *keine* Radikale bilden kann.

Gemäß einer Ausführungsform ist einer der Reste  $R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  ein Rest  $-\text{NR}^5\text{R}^6$ , und besonders bevorzugt eine Dimethylaminogruppe oder eine Diethylaminogruppe. Vorzugsweise stehen die anderen Reste dann alle für Wasserstoffatome.

Gemäß einer anderen Ausführungsform bilden  $R^1$  und  $R^{16}$ ,  $R^{16}$  und  $R^{17}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen, vorzugsweise 6-gliedrigen, heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O (vorzugsweise N), in einer oder beiden (vorzugsweise einer) zum Phenylring benachbarten Stellung; vorzugsweise handelt es sich bei dem gebildeten heterocyclischen Ring um einen gesättigten 6-gliedrigen Ring mit einem Stickstoffatom. Bei dieser Ausführungsform stehen die verbleibenden Reste ( $R^{17}$  und  $R^{18}$ ,  $R^1$  und  $R^{18}$  oder  $R^1$  und  $R^{16}$ ) vorzugsweise für Wasserstoffatome. Der gebildete heterocyclische Ring kann ein oder meh-

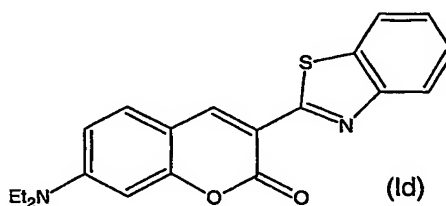
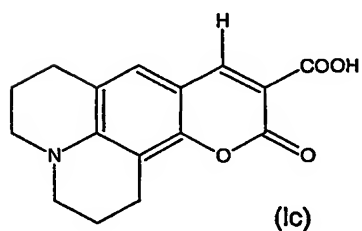
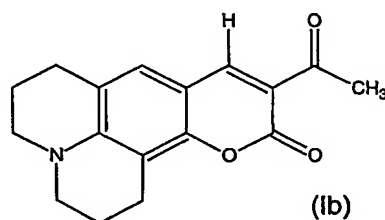
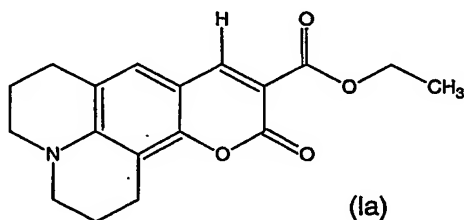
rere Substituenten, unabhängig ausgewählt aus  $C_1$ - $C_6$  Alkylresten (vorzugsweise  $CH_3$ ), aufweisen, welche vorzugsweise nicht an dem Heteroatom gebunden sind.

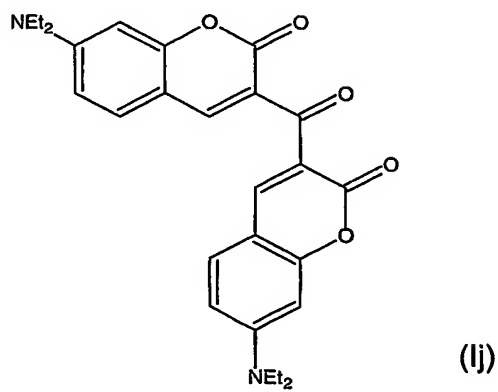
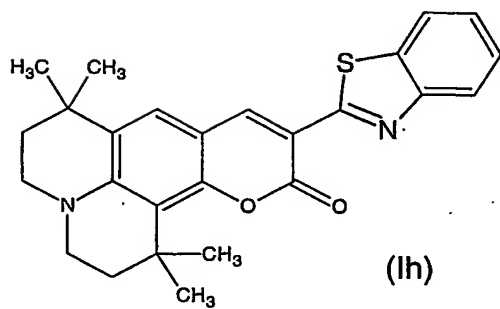
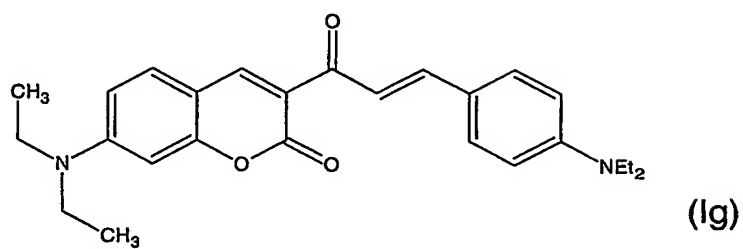
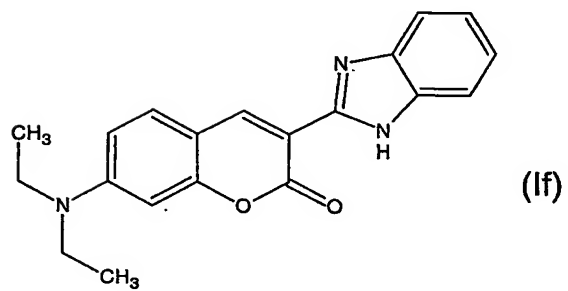
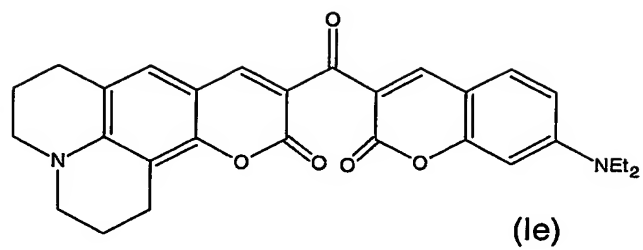
Gemäß einer weiteren Ausführungsform bildet  $R^{16}$  oder  $R^{17}$  mit seinen beiden benachbarten Substituenten jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen (vorzugsweise 6-gliedrigen) heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O (vorzugsweise N), in einer oder beiden (vorzugsweise einer) zum Phenylring benachbarten Stellungen; vorzugsweise handelt es sich bei den beiden gebildeten heterocyclischen Ringen um zwei gesättigte 6-gliedrige Ringe mit gemeinsamem Stickstoffatom, das heißt, die beiden gebildeten heterocyclischen Ringe bilden zusammen mit dem in Formel (I) gezeigten Phenylring eine Julolidineinheit. Bei dieser Ausführungsform steht der verbleibende Rest ( $R^{18}$  oder  $R^1$ ) vorzugsweise für ein Wasserstoffatom. Die beiden gebildeten heterocyclischen Ringe, die vorzugsweise mit dem Phenylring eine Julolidineinheit darstellen, können jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig aus  $C_1$ - $C_6$  Alkylresten (vorzugsweise  $-CH_3$ ) ausgewählt werden.

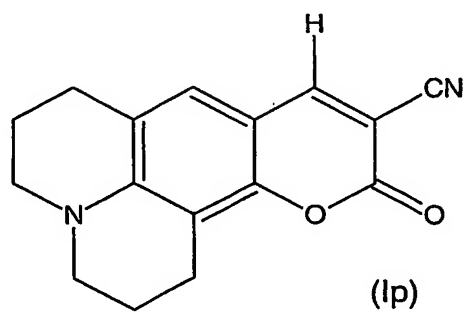
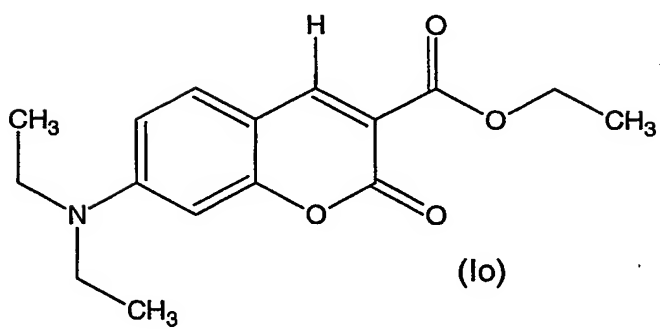
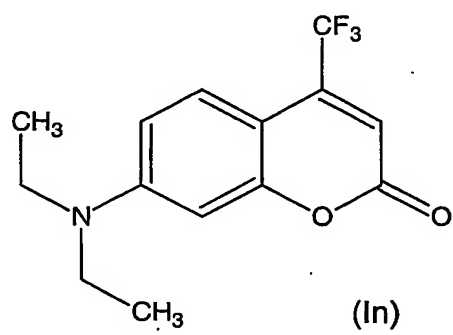
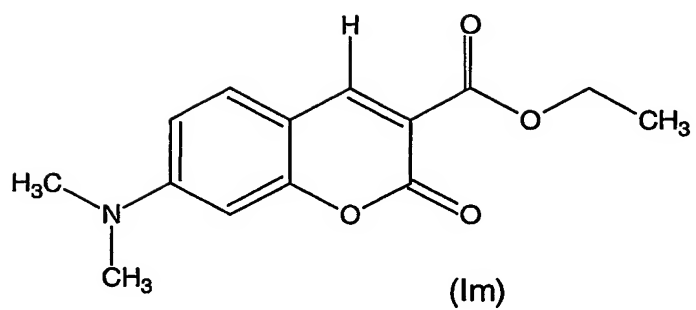
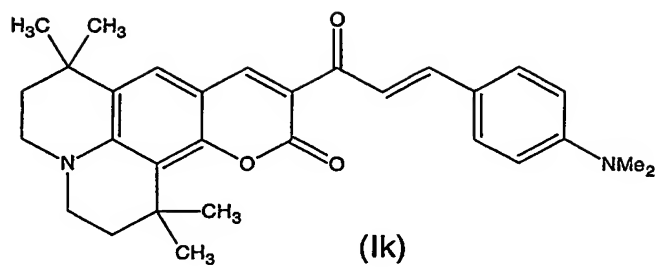
Der Substituent  $R^2$  ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituierter  $C_1$ - $C_6$  Alkylrest, besonders bevorzugt H,  $-CH_3$  oder  $-CF_3$ .

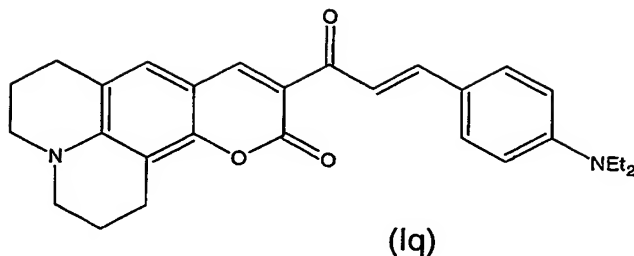
$R^3$  ist vorzugsweise ein Akzeptorsubstituent, ausgewählt aus  $-COOH$ ,  $-COOCH_2CH_3$ ,  $-COOCH_3$ ,  $-CN$  und  $-CO-CH_3$ .

Beispiele für die am meisten bevorzugten Sensibilisatoren der Formel (I) sind die folgenden:









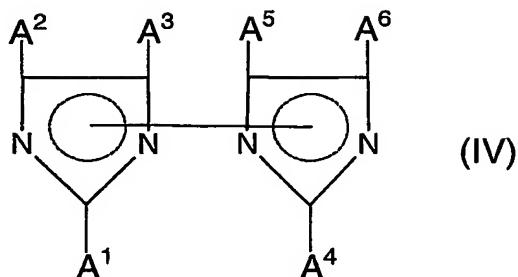
Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 10 Gew.-%.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Coinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung im Wesentlichen nicht absorbieren kann und gemeinsam mit den lichtabsorbierenden Sensibilisatoren Radikale bildet.

Als Coinitiatoren werden in der vorliegenden Erfindung Oniumverbindungen, Hexaarylbiimidazolverbindungen, Trihalogenmethylverbindungen oder Gemische davon eingesetzt. Geeignete Oniumsalze sind beispielsweise in der US-A-5,086,086 genannt. Von den dort genannten möglichen Oniumsalzen sind Iodonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, N-substituierte N-heterocyclische Oniumsalze oder Diazoniumsalze bevorzugt. Besonders zu nennen sind Diaryliodoniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Aryldiazoniumsalze und Alkoxy-Pyrridiniumsalze. Besonders bevorzugt sind Diaryliodoniumsalze (am meisten bevorzugt Diphenyliodoniumsalz, Dialkylphenyliodoniumsalz, mono- oder di-alkoxy-substituierte Iodoniumsalze) oder ein Alkoxy-pyrridiniumsalz (am meisten bevorzugt N-Alkoxy-picoliniumsalz, N-Alkoxy-4-phenylpyrridiniumsalz). Die Wahl des Gegenions des Oniumsalzes ist nicht besonders kritisch, geeignete Gegenionen sind z.B. Chlorid, Bromid, t-Toluolsulfonat, Mesitylensulfonat, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat, Hexafluoroarsenat und Hexafluoroantimonat. Als spezielle Oniumsalze seien beispielhaft genannt: Diphenyliodoniumchlorid, 4,4'-Dicumyliodoniumchlorid, N-Methoxy- $\alpha$ -picolinium-p-toluolsulfonat, 4-Methoxybenzoldiazonium-tetrafluoroborat, 4,4'-Bis-dodecylphenyliodoniumhexafluorophosphat, 2-Cyanoethyl-triphenylphosphonium-chlorid und Bis-[4-diphenylsulfoniumphenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat.

Geeignete 2,2',4,4',5,5'-Hexaarylbiimidazole (im Folgenden kurz Hexaarylbiimidazole) können durch die folgende Formel (IV) wiedergegeben werden:





wobei  $A^1$ - $A^6$  substituierte oder unsubstituierte  $C_5$ - $C_{20}$  Arylreste sind, die gleich oder verschieden sind und bei denen im Ring ein oder mehrere C-Atome gegebenenfalls durch Heteroatome, ausgewählt aus O, N und S, ersetzt sein können. Als Substituenten der Arylreste sind solche möglich, die die lichtinduzierte Dissoziation zu Triarylbiimidazolyl-Radikalen nicht behindern, z.B. Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Jod), -CN,  $C_1$ - $C_6$  Alkylreste (gegebenenfalls mit ein oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen, -CN und -OH),  $C_1$ - $C_6$  Alkoxy,  $C_6$  Alkylthio, ( $C_1$ - $C_6$  Alkyl) sulfonyl.

Bevorzugte Arylreste sind substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl- und Thienylreste. Besonders bevorzugt sind substituierte und unsubstituierte Phenylreste; insbesondere bevorzugt sind halogensubstituierte Phenylreste.

Beispiele sind:

2,2'-Bis(bromphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-carboxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(p-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(p-cyanophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(2,4-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-ethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(m-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-hexoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-hexylphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol,

2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis[m-(betaphenoxy-ethoxyphenyl)]biimidazol,  
 2,2'-Bis(2,6-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bis(o-methoxyphenyl)-5,5'-diphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-phenylsulfonylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(p-sulfamoylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-4-biphenyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-1-naphthyl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Di-9-phenanthryl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,  
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-4-biphenylbiimidazol,  
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-2,4-xylylbiimidazol,  
 2,2'-Di-3-pyridyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-3-thienyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-o-tolyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-p-tolyl-4,4'-di-o-tolyl-5,5'-diphenylbiimidazol,  
 2,2'-Di-2,4-xylyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2',4,4',5,5'-Hexakis(p-benylthiophenyl)biimidazol,  
 2,2',4,4',5,5'-Hexa-1-naphthylbiimidazol,  
 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(2-nitro-5-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, und  
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(2-chlor-5-sulfofenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,

und besonders bevorzugt:

2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-fluorphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-iodphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlornaphthyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlorphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlor-p-methoxyphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dibromphenyl)biimidazol,  
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol oder  
 2,2'-Bis(o,p-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol;

die Erfindung ist aber nicht darauf beschränkt.

Geeignete Hexarylbiiimidazole können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (siehe z.B. US-A-3,445,232). Ein bevorzugtes Verfahren ist die oxidative Dimerisierung von entsprechenden Triarylimidazolen mit Eisen(II)hexacyanoferrat (II) in einer Alkalilösung.

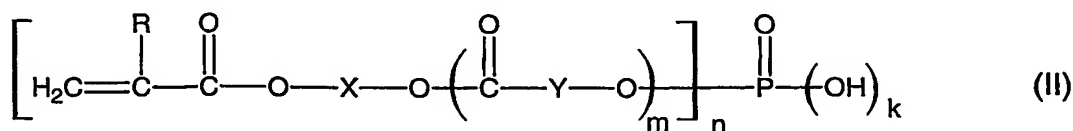
Für die Zwecke dieser Erfindung ist es unerheblich, um welches Hexaarylbiimidazol-Isomeres (oder Gemisch von Isomeren) es sich handelt (z.B. 1,2'-, 1,1'-, 1,4', 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Isomer), solange es photodissoziiierbar ist und dabei Triaryl-imidazolyl-Radikale liefert.

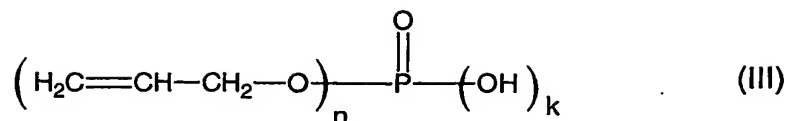
Die als Coinitiator verwendbaren Trihalogenmethylverbindungen sind in der Lage, Radikale zu bilden. Bevorzugt sind trihalogenmethyl-substituierte Triazine und Trihalogenmethyl-arylsulfone. Als Beispiele können die folgenden genannt werden (ohne jedoch die Erfindung darauf zu beschränken):

2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,  
 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin,  
 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,  
 2,4,6-Tri-(trichlormethyl)-s-triazin,  
 2,4,6-Tri-(tribrommethyl)-s-triazin und  
 Tribrommethylphenylsulfon.

Es kann ein Coinitiator oder ein Gemisch von Coinitiatoren verwendet werden. Die Menge des/r Coinitiators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.-%.

Das erfindungsgemäß eingesetzte radikalisch polymerisierbare Monomer weist mindestens eine ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine P-OH-Gruppe auf (im Folgenden auch kurz als „P-OH Monomer“ bezeichnet). Vorzugsweise wird dieses Monomer durch die folgende Formel (II) oder (III) dargestellt:



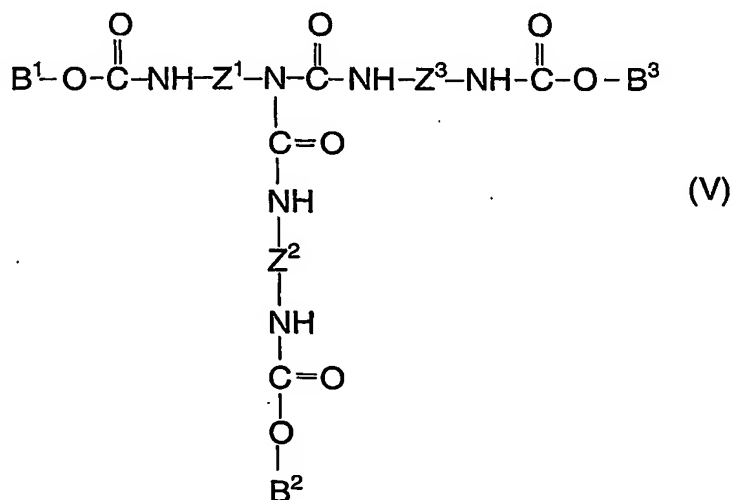


wobei  $n$  1 oder 2 ist,  $m$  0 oder 1 ist,  $k$  1 oder 2 ist,  $n+k=3$  gilt,  $R$  eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  Alkylgruppe darstellt (vorzugsweise eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine Methylgruppe),  $X$  eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  Alkandiyldgruppe darstellt (vorzugsweise eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  Alkandiyldgruppe, besonders bevorzugt  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) und  $Y$  ein  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  Alkandiyldrest ist (vorzugsweise ein  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  Alkandiyldrest, besonders bevorzugt  $-(\text{CH}_2)_5-$ ). Geeignete P-OH Monomere sind auch im Stand der Technik beschrieben, z.B. in US-A-3,686,371. Die P-OH Monomere der Formel (II) können z.B. durch Verestern von Phosphorsäure mit einer entsprechenden Menge (Meth)acrylat, welches Hydroxygruppen aufweist, hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind dabei Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Neben den (Meth)acrylsäurederivaten der Formel (II) können auch Allylphosphate der Formel (III) eingesetzt werden, wie sie z.B. in US-A-3,686,371 beschrieben sind.

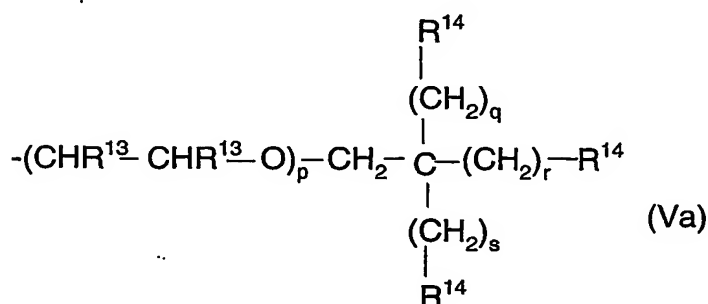
Es kann eine Art von P-OH Monomer eingesetzt werden oder ein Gemisch von solchen. Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten P-OH Monomers ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 0,2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%.

Ein weiterer essentieller Bestandteil der strahlungsempfindlichen Beschichtung ist das Biuret-Oligomer der Formel (V)



wobei  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus  $C_2 - C_{18}$  Alkandiylen und  $C_6 - C_{20}$  Arylen,

$B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



wobei  $R^{13}$  unabhängig aus einem Wasserstoffatom und  $-CH_3$  ausgewählt wird und  $p = 0$  oder eine ganze Zahl von 1-10 ist, jedes  $R^{14}$  unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest



$R^{15}$  ein Wasserstoffatom oder ein  $C_1 - C_{12}$ -Alkylrest ist und

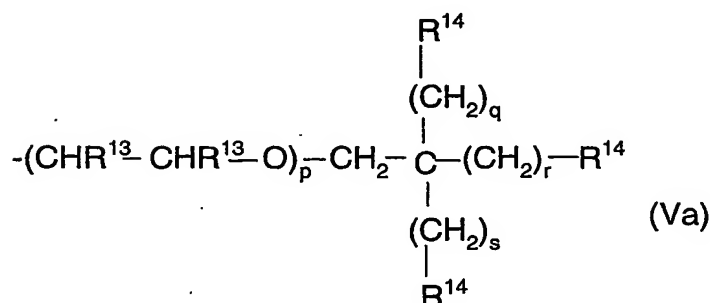
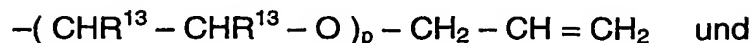
$q$ ,  $r$  und  $s$  unabhängig voneinander 0 oder 1 sind

mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  mindestens ein  $R^{14}$  verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  alle für einen Rest der Formel (Va) stehen.

Beim Biuret-Oligomer der Formel (V) werden die Reste  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$  unabhängig voneinander aus  $C_2 - C_{18}$  Alkandiylen-Resten (bevorzugt  $C_2 - C_8$  Alkandiylen, besonders bevorzugt Hexamethylen) und  $C_6 - C_{20}$  Arylen (bevorzugt Phenylen oder Naphthylen) ausgewählt. Es ist bevorzugt, dass  $Z^1 = Z^2 = Z^3$  gilt.

Gemäß einer Ausführungsform wird das Biuret-Oligomer durch Umsatz von mindestens einem (eine) Hydroxygruppe(n) enthaltenden Acrylat oder Methacrylat mit dem Biuret des Hexamethyldiisocyanats erhalten.

Die Reste  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  werden unabhängig ausgewählt aus



Wenn  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  alle für einen Rest der Formel (Va) stehen, ist es wichtig, dass bei jedem der Reste  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  mindestens ein Rest  $\text{R}^{14}$  kein Wasserstoffatom ist, so dass eine C – C Doppelbindung vorhanden ist.

$\text{R}^{15}$  ist ein Wasserstoffatom oder  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  Alkylrest, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  Alkylrest, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

$\text{R}^{13}$  wird unabhängig aus einem Wasserstoffatom und  $\text{CH}_3$  ausgewählt; vorzugsweise sind beide  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff, oder ein Rest  $\text{R}^{13}$  ist Wasserstoff und der andere  $\text{CH}_3$ .

$p$  ist eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0.

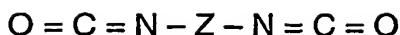
Wenn  $\text{R}^{14}$  kein Wasserstoffatom ist, ist  $\text{R}^{14}$  bevorzugt ein Methacrylat- oder Acrylatrest.

$q$ ,  $r$  und  $s$  sind unabhängig voneinander 0 oder 1; es ist bevorzugt, dass  $q = r = s$  gilt, besonders bevorzugt gilt  $q = r = s = 1$ .

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform leiten sich  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  unabhängig voneinander von Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Pentaerythrit, welches 3-fach mit (Meth)acrylsäure verestert ist, ab.

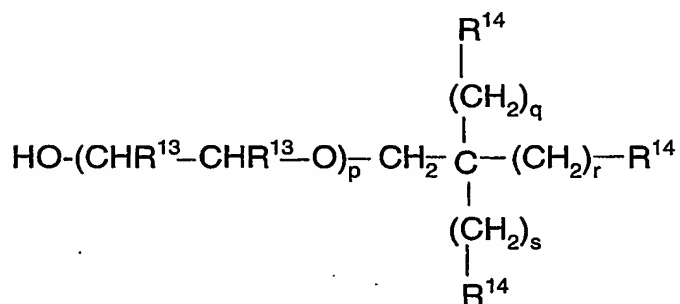
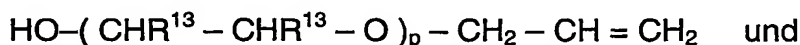
Das Biuret-Oligomer der Formel (V) kann folgendermaßen hergestellt werden:

In einer ersten Stufe wird das Biuret-Grundgerüst durch Umsetzung von mindestens einem Diisocyanat der Formel



(wobei Z wie  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  und  $\text{Z}^3$  definiert ist) mit einer entsprechend ausgewählten Menge Wasser, üblicherweise 3 Mol Diisocyanat(en) und 1 Mol Wasser, hergestellt (siehe z.B. auch DE-B-1,101,394 und Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1963), Bd. 14/2, Seite 69 ff). Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise ohne Lösungsmittel.

In einer zweiten Stufe werden die endständigen Isocyanatgruppen mit mindestens einer (eine) Hydroxygruppe(n) enthaltenden ungesättigten Verbindung ausgewählt aus



umgesetzt, wobei  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{13}$ , p, q, r und s wie vorstehend definiert sind.

Wird das Biuret mit mehreren OH-Gruppen enthaltenden ungesättigten Verbindungen umgesetzt, kann die Umsetzung stufenweise (d.h., die ungesättigten Verbindungen werden nacheinander mit dem Biuret umgesetzt) oder gleichzeitig (d.h., die ungesättigten Verbindungen werden gleichzeitig mit dem Biuret umgesetzt) erfolgen.

Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, einem Keton (z.B. Methylethylketon) oder einem Ester (z.B. Essigsäurebutylester) in Gegenwart eines Katalysators (z.B. tertiäre Amine oder Zinnorganyle wie Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinndilaurat) und eines Inhibitors zur Verhinderung der thermischen Polymerisation bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 80°C.

Anschließend kann bei Bedarf ein niederer Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) zugegeben werden, um Reste von nicht umgesetztem Isocyanat abzureagieren.

Durch entsprechende Wahl der eingesetzten Molverhältnisse der ungesättigten Verbindungen kann das Verhältnis der verschiedenen Reste  $B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  beeinflusst werden. Einzelheiten zur Herstellung der Oligomere A sind z.B. DE-A-2,361,041 zu entnehmen.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann ein oder mehrere Arten des Biuret-Oligomers enthalten.

Die Menge des Biuret-Oligomers in der strahlungsempfindlichen Schicht ist nicht besonders beschränkt, jedoch ist bevorzugt, dass es in einer Menge von 5 bis 85 Gew.% (besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.%), bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vorhanden ist.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außer den vorstehenden essentiellen Bestandteilen gegebenenfalls ein oder mehrere Metallocene enthalten. Bevorzugt sind dabei Metallocene von Elementen der vierten Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Verbindungen mit Titan oder Zirkonium als Zentralatom; diese werden außer in der EP-A-122 223 auch in zahlreichen weiteren Druckschriften, wie in der EP-A-119 162, EP-A-186 626, EP-A-242 330, EP-A-255 486, EP-A-256 981 und der EP-A-269 573 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Metallocenverbindungen, die als Zentralatom ein Titan- oder Zirkoniumatom enthalten und die ferner vier aromatische Liganden aufweisen. Insbesondere bevorzugt sind solche Metallocenverbindungen, bei denen zwei Liganden gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienylreste und zwei Liganden sechsgliedrige aromatische Reste mit gegebenenfalls mindestens einem Orthofluoratom und gegebenenfalls außerdem einer 1-Pyrrylgruppe darstellen. Am meisten bevorzugt ist eine Metallocenverbindung, bei der die substituierten Phenylreste Halogenatome enthalten. Bevorzugt sind auch Phenylgruppen, die in o-Stellung zumindest ein Fluoratom enthalten und im übrigen durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit ein bis vier Kohlenstoffatomen und/oder eine gegebenenfalls veretherte oder veresterte Polyoxyalkylengruppe substituiert sein können. Die Polyoxyalkylengruppe hat im Allgemeinen eins bis sechs Oxyalkyleneinheiten.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Metallocene sind entweder käuflich erhältlich, wie z.B. das Bis(Cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]-titan (erhältlich von der Firma Ciba Specialities, Schweiz), das eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindung darstellt, oder können nach dem im Stand der Technik (z.B. in der EP-A-122 223) beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere Metallo-



cene werden z.B. in der US-A-3,717,558, US-A-4,590,287 und der US-A-5,106,722 beschrieben.

Als Beispiele für geeignete Titanocene sind die folgenden genannt, ohne die Erfindung darauf zu beschränken:

Bis(cyclopentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(3-brom-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-brom-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,4,5,6-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(3,5-dichlor-2,4,6-trifluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-morpholino-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-[4'-methylpiperazino]-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-dibutylamino-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,4,6-trifluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-morpholino-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-[4'-methylpiperazino]-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-[dimethylaminomethyl]-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,4,6-trifluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,3,6-trifluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,6-difluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-methoxy-phenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-propoxy-phenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-hexyloxy-phenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-ethoxy-ethoxy)phenyl]-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-methylphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-methoxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-butoxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-isopropoxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-[2-ethylhexyloxy]-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-decyloxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-dodecyloxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-octyloxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-octyloxy-tetrafluorphenyl)-titan  
Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-decyloxy-tetrafluorphenyl)-titan

- Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-dodecyloxy-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-butoxy-tetrafluorphenyl)-titan  
 - Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-ethoxy-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-isopropoxy-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-dibutylamino-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluorphenyl)-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,4,5-trifluorphenyl)-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,3-difluorphenyl)-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,5-difluorphenyl)-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)-titan  
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,6-trifluorphenyl)-titan  
 Bis(dimethylcyclopentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-3,4,5,6,3',4',5',6'-octafluordiphenylsulfid-2,2'-diyl-titan  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-[4,4-dimethylpiperazino]-tetrafluorphenyl)-titan-diiodid  
 Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-[trimethylammonium-methyl]-tetrafluorphenyl)-titan-diiodid

Geeignete Zirkonocene sind z.B. Analoge der vorstehend genannten Titanocene, d.h. die vorstehenden Verbindungen mit Zirkonium anstelle von Titan.

In der vorliegenden Verbindung kann ein Metallocen oder ein Gemisch aus Metallocenen verwendet werden. Die Menge des/r Metallocens(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0 bis 10 Gew.-%.

Außer den vorstehend beschriebenen radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit mindestens einer P-OH-Gruppe können weitere Monomere/Oligomere eingesetzt werden, die eine ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen. Als Beispiele sind hier Acryl- und Methacrylsäure bzw. deren Derivate genannt, die ein oder mehr ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders zu erwähnen sind hier Ester von Acryl- und Methacrylsäure in Form der Monomere, Oligomere oder Prepolymere. Sie können in fester oder flüssiger Form eingesetzt werden, wobei feste und hochviskose Formen bevorzugt sind. Beispielhaft seien hier folgende Monomere genannt: Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Dipentaerythrit-monohydroxypenta(meth)acrylat, Dipentaerythrit-hexa(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Di(trimethylolpropan)tetra-

(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat und Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat. Die hier verwendete Schreibweise (meth)acrylat ist eine verkürzte Schreibweise für Acrylat und Methacrylat. Geeignete Oligomere und/oder Prepolymere sind z.B. Urethan(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat, Polyester(meth)acrylat, Polyether(meth)acrylat und ungesättigte Polyesterharze.

Die Menge der zusätzlichen Monomere/Oligomere/Prepolymere ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht; besonders bevorzugt ist eine Menge von 10 bis 60 Gew.%. Das Mengenverhältnis von erfindungsgemäß eingesetztem P-OH Monomer zu weiteren polymerisierbaren Monomeren/Oligomeren/Polymere ist nicht besonders beschränkt, vorzugsweise ist aber die Menge des P-OH Monomeren geringer als die der weiteren Monomere/Oligomere/Polymere (sofern diese vorhanden sind).

Gegebenenfalls kann die lichtempfindliche Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung außerdem ein alkalilösliches Bindemittel oder ein Gemisch von solchen Bindemitteln enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren und Polyurethanen. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylsäurebindemittel. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 180 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel ungesättigte Gruppen in der Hauptkette oder den Seitenketten enthalten. Solche ungesättigten Bindungen sind in Lage, eine radikalische Photopolymerisationsreaktion zu durchlaufen oder eine andere Photo-reaktion, wie z.B. eine 2+2-Photocycloaddition.

Das alkalilösliche Bindemittel liegt vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 80 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten, um eine unnötige Thermopolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers während der Herstellung oder der Lagerung der lichtempfindlichen Zusammensetzung zu verhindern. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der Thermopolymerisation sind z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrrolgalol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze. Die Menge des Thermopolymerisationsinhibitors in der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung beträgt vorzugs-

weise 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%.

Außerdem kann die erfindungsgemäße lichtempfindliche Schicht Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Schicht enthalten. Beispiele des Farbmittels sind z.B. Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Ruß und Titandioxid, Ethylviolett, Kristallviolett, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Die Menge des Färbemittels beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Schicht kann die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung außerdem weitere Additive wie Weichmacher oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebakat, Triacetylglycerin und Tricresylphosphat. Die Menge an Weichmacher ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-%.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel, wie z.B. Mercaptoverbindungen, enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

Außerdem kann die strahlungsempfindliche Beschichtung Leucofarbstoffe enthalten, wie z.B. Leucokristallviolett und Leucomalachitgrün. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

Des weiteren kann die strahlungsempfindliche Beschichtung oberflächenaktive Mittel enthalten. Geeignete Beispiele sind siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung sind anorganische Füllstoffe, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Sie liegen vorzugsweise in einer

Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographie-Druckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Der Träger ist eine Aluminiumplatte oder -folie; sie ist bemerkenswert dimensionsbeständig und billig und zeigt außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung. Der Terminus „Aluminium-Träger“ umfasst im Rahmen dieser Erfindung auch eine Verbundfolie, bei der eine Aluminiumfolie auf eine Polyethylen-terephthalatfolie auflaminiert ist.

Der Aluminiumträger bzw. die Aluminiumoberfläche des Laminats wird auf elektrochemischem Wege mit einem Salzsäureelektrolyten aufgeraut; gegebenenfalls kann der Träger anschließend einer Anodisierung und/oder Hydrophilisierung unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem bei der elektrochemischen Aufrauung verwendeten Salzsäureelektrolyten ein Elektrolyt verstanden, der aus wässriger Salzsäure (z.B. 0,1 bis 5 Gew.%) besteht oder im Wesentlichen daraus besteht; weitere Bestandteile des Elektrolyten können z.B. Essigsäure, Borsäure und Schwefelsäure sein, mit einem Gehalt von maximal 1 Gew.%. Auf jeden Fall ist der verwendete Elektrolyt frei von Salpetersäure. Für die elektrolytische Aufrauung wird der Elektrolyt vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 90°C gebracht. Die verwendete Stromdichte beträgt vorzugsweise 10-140 A/dm<sup>2</sup>.

Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Die Beschichtung mit der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung kann nach üblichen Verfahren durchgeführt werden, wie z.B. Rakelbeschichtung, Sprühbeschichtung und Schleuderbeschichtung.

Das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen sauerstoffsperrenden Deckschicht auf die lichtempfindliche Schicht kann von Vorteil sein. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere und Gelatine. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 4 g/m<sup>2</sup> betragen, und besonders bevorzugt 0,3 bis 2 g/m<sup>2</sup>. Die erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d.h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20 µm Teilchengröße) enthalten, die bei der Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern.

Die so hergestellten Druckplattenvorläufer werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Die entwickelten Platten können auf übliche Weise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen die mechanische Festigkeit der druckenden Schichten durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder eine Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung die Platte zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist z.B. in US-A-4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen geschieht üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 250°C. Druckplatten, die mit erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufern hergestellt wurden zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung/Flutbelichtung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Lithographie-Druckplattenvorläufer gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine verbesserte Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus; die entwickelten Druckplatten zeigen ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

## B e i s p i e l e

### Herstellungsbeispiel 1

**(Herstellung einer Verbindung der Formel (III) mit  $n = 1$  und  $k = 2$ )**

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Kühler und Thermometer, wurden 35,0 g Phosphorpentoxid in 150 ml trockenem THF suspendiert. Dazu ließ man langsam eine Lösung von 36,25 g Allylalkohol in 50 ml trockenem THF so zutropfen, dass die Temperatur nicht über 15°C stieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde gerührt. Danach wurde langsam auf Siedetemperatur (ca. 65°C) erwärmt und 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden 4,5 g Wasser zugegeben und weitere 2 Stunden bei 65°C belassen. Anschließend wurde das THF bei 40°C im Vakuum abdestilliert. Die erhaltene Verbindung wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### Herstellungsbeispiel 2

**(Herstellung einer Verbindung der Formel (III) mit  $n = 2$  und  $k = 1$ )**

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Kühler und Thermometer wurden 140 g Phosphorpentoxid in 600 ml trockenem THF suspendiert. Dazu ließ man langsam eine Lösung von 232 g Allylalkohol in 200 ml trockenem THF so zutropfen, dass die Temperatur nicht über 15°C stieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde gerührt. Danach wurde langsam auf Siedetemperatur (ca. 65°C) erwärmt und 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden 20 g Wasser zugegeben und weitere 2 Stunden bei 65°C belassen. Dann wurde das THF bei 40°C im Vakuum abdestilliert. Die erhaltene Verbindung wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

### Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 bis 6

Eine elektrochemisch aufgeraute ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; Elektrolyt: 1,1 Gew.% wässrige HCl; Stromdichte: 50 A/dm<sup>2</sup>) und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen. Der so vorbehandelte Träger (mittlere Rautiefe: 0,6 µm) wurde mit der in Tabelle 1 gezeigten Lösung beschichtet.

Tabelle 1:

|                            |   |
|----------------------------|---|
| 2,06 g                     | Einer 30%-igen Propylenglycolmonomethyletherlösung eines Terpolymers hergestellt durch Polymerisieren von 476 Gewichtsteilen Styrol, 476 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 106 Gewichtsteilen Methacrylsäure   |
| 0,30 g                     | Verbindung A  |
| 0,30 g                     | Mercapto-3-triazol  |
| 0,41 g                     | Ditrimethylolpropanetetraacrylat  |
| 0,061 g<br>oder<br>0,097 g | Verbindung B <sub>1</sub><br>oder<br>Verbindung B <sub>2</sub>  |
| 1,25 g                     | einer Dispersion in Propylenglycolmonomethylether enthaltend 7,25 Gew.-% Kupferphthalocyanin und 7,25 Gew.-% Polyvinylacetal-Bindemittel, welches 39,9 mol% Vinylalkoholgruppen, 1,2 mol% Vinylacetatgruppen, 15,4 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure |
| 0,115 g                    | Verbindung C  |
| 0,26 g                     | Verbindung D  |
| 3,58 g                     | Verbindung E  |
| 39,5 g                     | Propylenglycolmonomethylether   |
| 4,0 g                      | Aceton  |

Nach dem Filtrieren wurde die Lösung auf den vorbehandelten Träger aufgebracht und die Beschichtung 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 2 g/m<sup>2</sup>.

Die erhaltenen Proben wurden mit einer Deckschicht überzogen, in dem eine wäßrige Lösung von Poly(vinylalkohol) (Airvol 203 erhältlich von Airproducts, mit einem Hydrolysegrad von 88%) aufgebracht wurde. Nach 4-minütigem Trocknen bei 90°C wurde ein Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von etwa 3 g/m<sup>2</sup> erhalten.

Der Druckplattenvorläufer wurde mit Licht einer Wolframlampe mit einem Metallinterferenzfilter für 405 nm 120 Sekunden lang durch einen Graukeil mit einem Dichtebereich von 0,15 bis 1,95 belichtet, wobei die Dichteinkremente 0,15 betrugen (UGRA Graukeil). Nach der Belichtung wurde die Platte sofort in einem Ofen bei 90°C 2 Minuten erhitzt.

Die belichtete Platte wurde 30 Sekunden mit einer Entwicklerlösung behandelt, welche die folgenden Komponenten enthielt:



- 3,4 Gewichtsteile Rewopol NLS 28® (erhältlich von REWO)
- 1,1 Gewichtsteile Diethanolamin
- 1,0 Gewichtsteile Texapon 842® (erhältlich von Henkel)
- 0,6 Gewichtsteile Nekal BX Paste® (erhältlich von BASF)
- 0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure und
- 93,7 Gewichtsteile Wasser

Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im feuchten Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit wurden die unbelichteten Plattenvorläufer 60 Minuten bei 90°C in einem Ofen aufbewahrt, anschließend belichtet und wie vorstehend beschrieben entwickelt (Lagerbeständigkeitstest).

Zur Beurteilung des Spielraums beim Vorerhitzen wurden die belichteten Platten in einer Infrarotwärmestation NE459/125P von BasysPrint mit einer Plattengeschwindigkeit von 60 cm/min erwärmt, wobei die Temperatur so eingestellt wurde, dass auf der Plattenoberfläche 140°C (gemessen mit einem Temperaturstreifen auf der Plattenrückseite) erreicht wurden (Test auf Spielraum beim Vorerhitzen).

Zur Herstellung einer Lithographie-Druckplatte wurde, wie vorstehend beschrieben, eine Druckschicht auf die Aluminiumfolie aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte mit einer wässrigen Lösung von 0,5 %iger Phosphorsäure und 6% Gummiarabikum abgerieben. Die so hergestellte Platte wurde auf einer Bogenoffsetdruckmaschine montiert und mit einer abrasiven Druckfarbe (Offset S 7184 erhältlich von Sun Chemical, enthaltend 10% Kaliumkarbonat) zum Drucken verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| Beispiel    | Verbindung A               | Verbindung B             | Verbindung C               | Verbindung D               | Verbindung E | Graukeil 405 nm <sup>1)</sup><br>60 min/90°C <sup>2)</sup> | Graukeil 405 nm <sup>1)</sup><br>140 min/60 cm min <sup>3)</sup> | Tropf test <sup>4)</sup> | Tropf test <sup>4)</sup><br>60 min/90°C <sup>2)</sup> | Haltbarkeit beim Drucken          |
|-------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------|--|--|--------------------------|---|-----------------------------------|
| 1           | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 6/8  | 5/7  | 7/9                      | 5/5   | bis 50 000 Kopien keine Abnutzung |
| 2           | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | Coumarin J <sup>9)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 5/7  | 4/6  | 6/8                      | 5/5   | bis 50 000 Kopien keine Abnutzung |
| 3           | Synthesebeispiel 1         | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 5/8  | 5/7  | 6/9                      | 5/10  | bis 50 000 Kopien keine Abnutzung |
| 4           | Synthesebeispiel 2         | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 6/8  | 5/8  | 7/10                     | 5/10  | bis 50 000 Kopien keine Abnutzung |
| 5           | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | Coumarin M <sup>6)</sup> | keine                      | o-Cl-Habl <sup>10)</sup>   | 11)          | 5/7  | 5/7  | 5/8                      | 5/5   | bis 50 000 Kopien keine Abnutzung |
| 6           | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | o-Cl-Habl <sup>10)</sup>   | 11)          | 6/8  | 5/7  | 7/9                      | 5/10  | bis 50 000 Kopien keine Abnutzung |
| Vergleich 1 | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | keine                    | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 1/4  | 1/3,5  | 2/4                      | 5/5   | Abnutzung nach 10 000 Kopien      |
| Vergleich 2 | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | keine                      | 11)          | 2/4  | 3/5,5  | 5/7                      | 5/5   | Abnutzung nach 10 000 Kopien      |
| Vergleich 3 | keine                      | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 6/8  | nicht entwickelbar   | nicht entwickelbar       | >25/15  | nicht bestimmt                    |
| Vergleich 4 | keine                      | keine                    | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 11)          | 1/4  | nicht entwickelbar   | nicht entwickelbar       | >25/15  | nicht bestimmt                    |
| Vergleich 5 | keine                      | Coumarin M <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | keine                      | 11)          | 3/6  | 1/5,5  | 4/7                      | >25/15  | Abnutzung nach 10 000 Kopien      |
| Vergleich 6 | P-OH-Monomer <sup>5)</sup> | Coumarin 1 <sup>6)</sup> | Irgacure 784 <sup>7)</sup> | Iodoniumsalz <sup>8)</sup> | 12)          | 1/3  | 1/4  | 1/4                      | 5/5   | Abnutzung nach 10 000 Kopien      |

- 1) Der erste Wert gibt die vollgedeckten Stufen des eingeschwärzten Graukeils an und der zweite Wert stellt die erste Stufe dar, die keine Druckfarbe annimmt
- 2) Lagerbeständigkeitstest: Ergebnis erhalten nach 60-minütiger Lagerung der unbelichteten Plattenvorläufer bei 90°C
- 3) Test auf Spielraum beim Vorerhitzen: Ergebnis erhalten nachdem die belichtete Platte einen Ofen mit 140°C passiert hatte
- 4) Der erste Wert gibt die Zeit an, die der Entwickler benötigt, um die Platte ohne Reiben zu reinigen; der zweite Wert gibt die Zeit an, die benötigt wird, um die Platte nach dem Einschwärzen zu reinigen:
- 5) P-OH-Monomer: ein Mol Phosphorsäure verestert mit 1,5 Mol Hydroxyethylmethacrylat
- 6) Coumarin M: 3-Carboxy-7-(diethylamino)-coumarin
- 7) Irgacure 784: (Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium vom CIBA Specialities, Schweiz
- 8) Iodoniumsalz: Diphenyliodoniumchlorid
- 9) Coumarin J: 3,3'-Carbonyl-bis-(7-dimethylaminocoumarin)
- 10) 2,2-Bis(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2H'-[1,2]biimidazolyl
- 11) 80%-ige Methylethylketonlösung eines Urethanacrylats hergestellt durch Umsetzen von Desmodur N 100® (erhältlich von Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacrylat; Doppelbindungsgehalt: 0,5 Doppelbindungen/100 g wenn alle Isocyanatgruppen vollständig mit den Hydroxygruppen enthaltenden Acrylaten abreagiert haben
- 12) Dipentaerythritolhexaacrylat

### Vergleichsbeispiel 7

Eine mit Salpetersäure elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure unterzogen. Der so behandelte Träger wurde mit der gleichen Beschichtungslösung wie in Beispiel 1 verwendet beschichtet.

Hier wurde nicht das Verhalten auf der Druckmaschine der erfindungsgemäßen Beispiele erreicht; die Platte lief in den Nichtbildbereichen nach einer 30-Minuten-Pause innerhalb von 50 Kopien nicht frei, während bei den erfindungsgemäßen Beispielen die Platte nach maximal 10 Kopien freigelaufen war.

Tabelle 2 zeigt deutlich, dass nur die erfindungsgemäße Photopolymerzusammensetzung mit mindestens den Komponenten (i), (ii) und (iii) zusammen mit dem HCl aufgerauten Aluminiumträger zu einer guten Lagerstabilität, einem gewissen Spielraum beim Vorerhitzen, einer guten Lichtempfindlichkeit, sowie Entwickelbarkeit und Haltbarkeit beim Drucken führt.

Die Vergleichsbeispiele 1 bis 6 zeigen, dass die Abwesenheit von einem oder mehreren von

- (i) mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer mit P-OH Gruppe (Verbindung A)
- (ii) einem Sensibilisator der Formel (I) (Verbindung B)
- (iii) einem Coinitiator ausgewählt aus Oniumverbindungen, Hexaarylbiimidazolverbindungen und Trihalogenmethylverbindungen (Verbindung D) und
- (iv) einem Biuret-Oligomer (Verbindung E)

die Empfindlichkeit deutlich reduziert.

Beispiel 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel 3 bis 5 zeigen deutlich, dass ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer P-OH-Gruppe (Verbindung A) nötig ist, um ausreichende Lagerstabilität und Entwickelbarkeit zu realisieren.

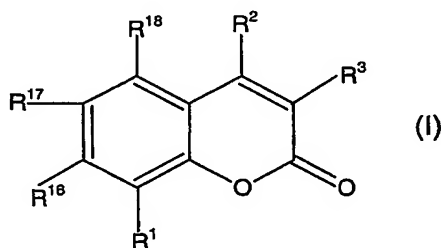
- Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 7 zeigen, dass eine elektrochemische Aufrauung in Salzsäure einer Aufrauung in Salpetersäure vorzuziehen ist, weil die Behandlung mit Salzsäure beim Drucken zu einer geringeren Tendenz zum Tönen führt.

KPG Inv. 1203  
 Kodak Polychrome Graphics GmbH  
 u.Z.: G 2768 DE

### Patentansprüche

#### 1. Strahlungsempfindliches Element, umfassend

- (a) einen Aluminiumträger, der durch elektrochemische Aufrauung und gegebenenfalls anschließende Anodisierung und/oder Hydrophilisierung vorbehandelt worden ist, wobei die elektrochemische Aufrauung unter Verwendung eines Salzsäureelektrolyten oder eines Elektrolyten, der im Wesentlichen aus Salzsäure besteht, durchgeführt wurde, und
- (b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend
  - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer P-OH Gruppe,
  - (ii) mindestens einen Sensibilisator der Formel (I),



in der

$R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  unabhängig ausgewählt werden aus -H, Halogenatom, einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest, -OH, -O- $R^4$  und -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, wobei  $R^4$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest ist und  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,

oder  $R^1$  und  $R^{16}$ ,  $R^{16}$  und  $R^{17}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom,

ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum Phenylring benachbarten Stellung bilden,

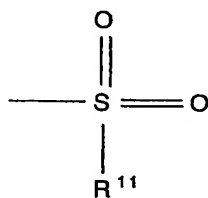
oder  $R^{16}$  oder  $R^{17}$  mit seinen beiden benachbarten Substituenten jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum Phenylring benachbarten Stellungen bildet;

wobei jeder gebildete 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ring unabhängig mit  $C_1$ - $C_6$  Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus  $R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  verschieden von Wasserstoff und  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl ist.

$R^2$  ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest ist und

$R^3$  ein Wasserstoffatom oder ein Substituent, ausgewählt aus  $-COOH$ ,  $-COOR^7$ ,  $-COR^8$ ,  $-CONR^9R^{10}$ ,  $-CN$ , einem  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest,  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest, einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, einem Rest  $-CH=CH-R^{12}$  und

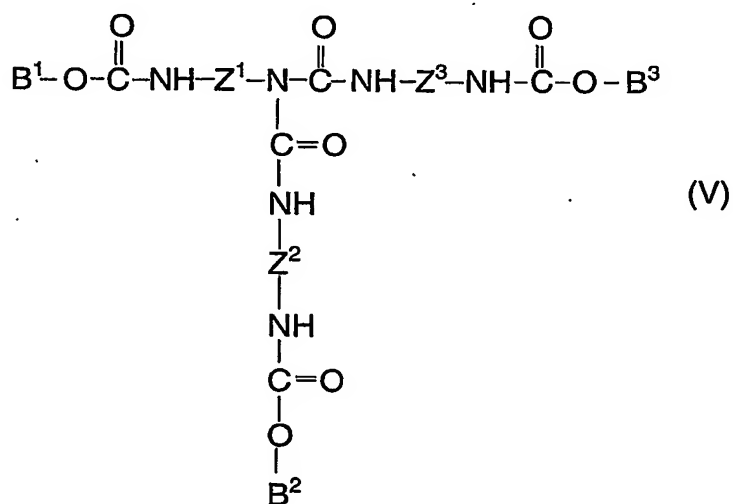


ist, wobei  $R^7$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ist,  $R^8$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Rest ist,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,  $R^{11}$  ein  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl- oder Alkenylrest, ein heterocyclischer nichtaromatischer Ring oder ein  $C_5$ - $C_{20}$  Arylrest mit gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus O, S und N, ist, und  $R^{12}$  ein  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer gegebenenfalls aromatischer Ring ist;

oder  $R^2$  und  $R^3$  bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ring.

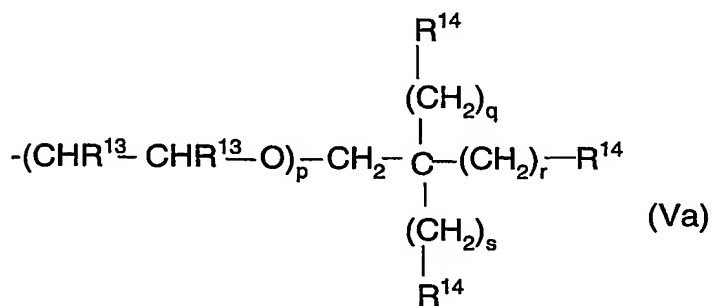
(iii) mindestens einen Coinitiator ausgewählt aus einer Oniumverbindung, einer Hexaarylbiimidazolverbindung und einer Trihalogenmethylverbindung,

(iv) mindestens ein Biuret-Oligomer der Formel (V)



wobei  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus  $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$  Alkandiyl und  $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  Arylen,

$\text{B}^1$ ,  $\text{B}^2$  und  $\text{B}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus





wobei  $R^{13}$  unabhängig aus einem Wasserstoffatom und  $-CH_3$  ausgewählt wird und  $p = 0$  oder eine ganze Zahl von 1-10 ist, jedes  $R^{14}$  unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest



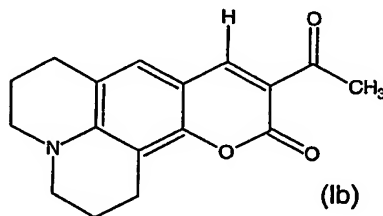
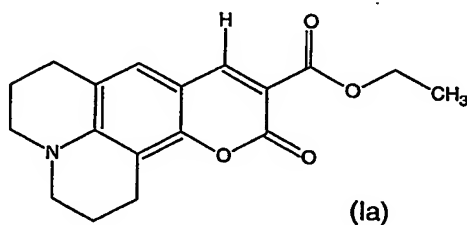
$R^{15}$  ein Wasserstoffatom oder ein  $C_1 - C_{12}$ -Alkylrest ist und

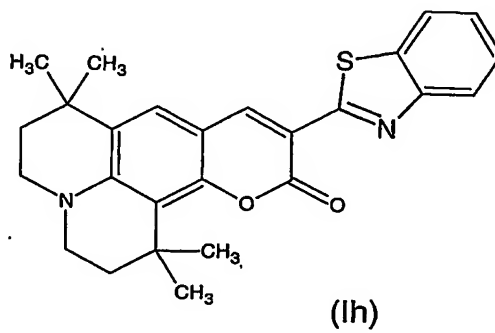
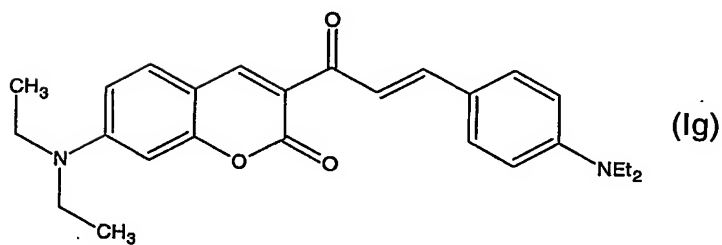
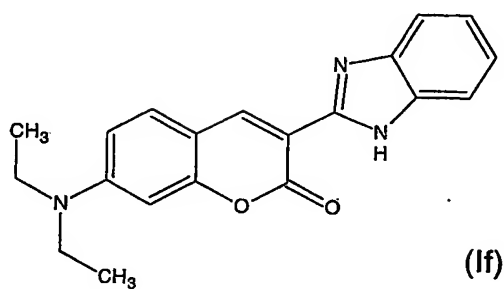
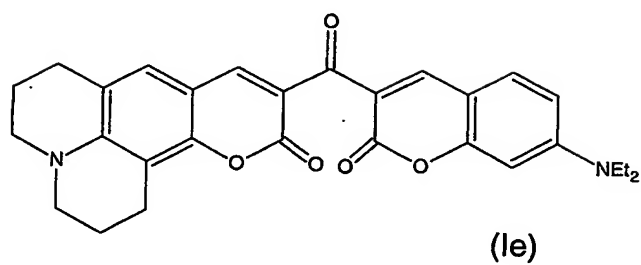
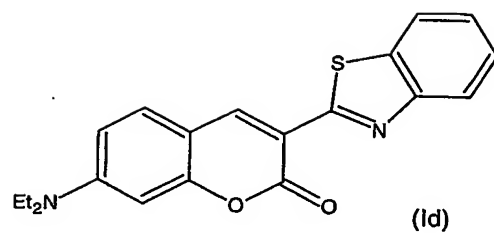
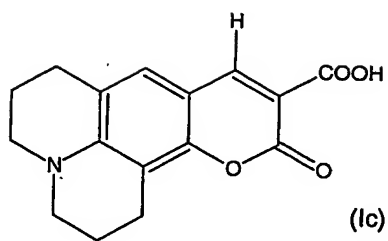
$q, r$  und  $s$  unabhängig voneinander 0 oder 1 sind ,

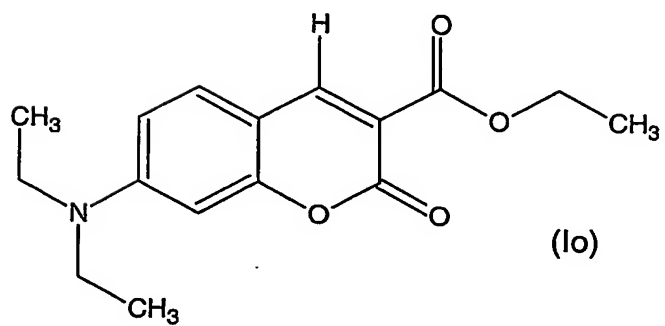
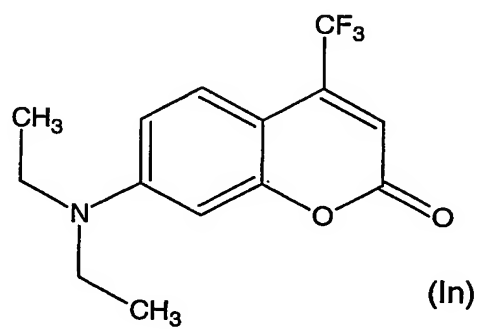
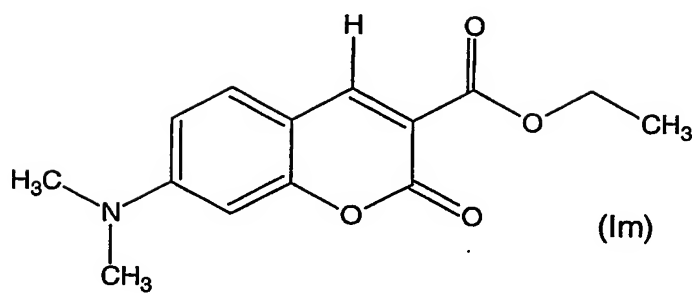
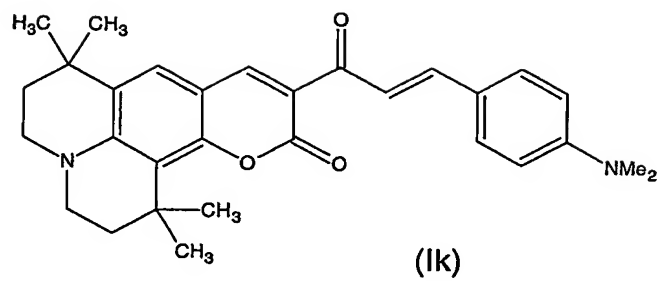
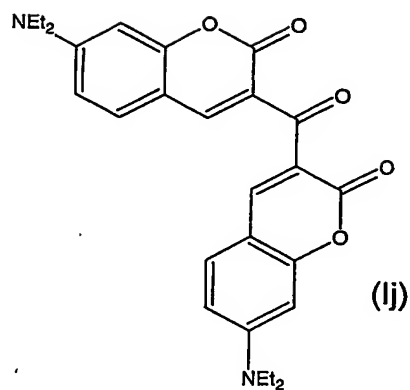
mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste  $B^1, B^2$  und  $B^3$  mindestens ein  $R^{14}$  verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn  $B^1, B^2$  und  $B^3$  alle für einen Rest der Formel (Va) stehen, und

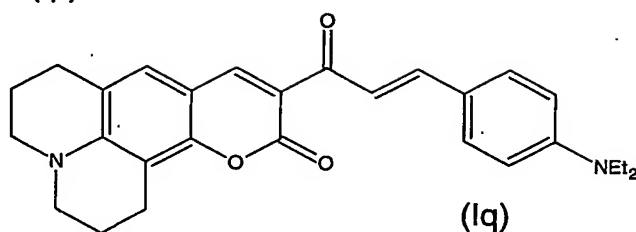
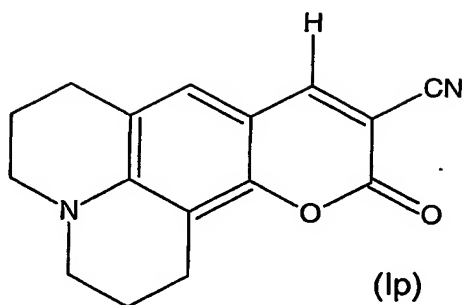
(v) gegebenenfalls mindestens ein Metallozen.

2. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren/Oligomeren/Prepolymeren, die von Komponente (i) der strahlungsempfindlichen Beschichtung verschieden sind, alkalilöslichen Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen und oberflächenaktiven Mitteln, enthält.
3. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Sensibilisator der Formel (I) aus folgenden Verbindungen und Gemischen davon ausgewählt wird:

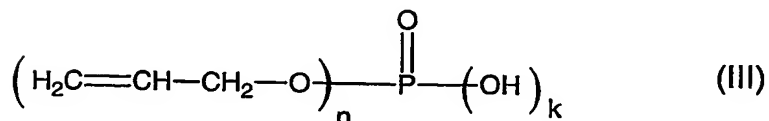
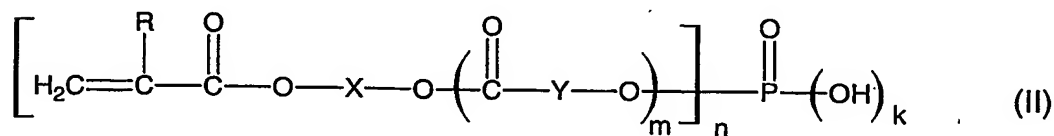








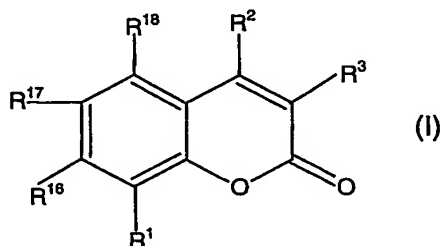
4. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem Cointiator um ein Iodoniumsalz oder eine Hexaarylbiimidazolverbindung handelt.
5. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung ein Metallocen mit einem Metall der 4. Nebengruppe als Zentralatom enthält.
6. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das radikalisch polymerisierbare Monomer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer P-OH Gruppe durch die folgende Formel (II) oder (III) dargestellt wird:



wobei  $n$  1 oder 2 ist,  
 $m$  0 oder 1 ist,  
 $k$  1 oder 2 ist,  
 $n + k = 3$  gilt,

R ein Wasserstoffatom oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkylrest ist,  
 X ein C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkandylrest ist und  
 Y ein C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkandylrest ist.

7. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei bei dem Biuret der Formel (V)  $Z^1 = Z^2 = Z^3$  gilt.
8. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei sich über der strahlungsempfindlichen Beschichtung eine sauerstoffsperrende Deckschicht befindet.
9. Verfahren zur Herstellung eines bebilderten Elements, umfassend
  - (a) Bereitstellen eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierten strahlungsempfindlichen Elements;
  - (b) bildweises Bestrahlen des Elements mit Strahlung einer auf den in der strahlungsempfindlichen Schicht des Elements vorhandenen Sensibilisator abgestimmten Wellenlänge;
  - (c) gegebenenfalls Erwärmen;
  - (d) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche mit einem wässrigen alkalischen Entwickler; und
  - (e) gegebenenfalls Erwärmen und/oder Flutbelichten des in Schritt (d) erhaltenen bebilderten Elements.
10. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend
  - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer P-OH Gruppe,
  - (ii) mindestens einen Sensibilisator der Formel (I)



in der

$R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  unabhängig ausgewählt werden aus -H, Halogenatom, einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest, -OH, -O- $R^4$  und -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, wobei  $R^4$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest ist und  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander aus Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,

oder  $R^1$  und  $R^{16}$ ,  $R^{16}$  und  $R^{17}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum Phenylring benachbarten Stellung bilden,

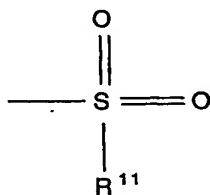
oder  $R^{16}$  oder  $R^{17}$  mit seinen beiden benachbarten Substituenten jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum Phenylring benachbarten Stellungen bildet,

wobei jeder gebildete 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ring unabhängig mit  $C_1$ - $C_6$  Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus  $R^1$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  verschieden von Wasserstoff und  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl ist;

$R^2$  ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{30}$  Aralkylrest ist und

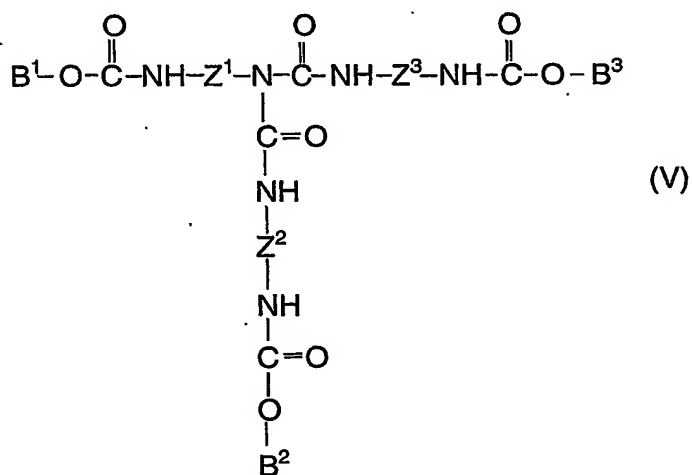
$R^3$  ein Wasserstoffatom oder ein Substituent ausgewählt aus -COOH, -COOR<sup>7</sup>, -COR<sup>8</sup>, -CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -CN, einem  $C_5$ - $C_{10}$  Aralkylrest, einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, einem Rest -CH=CH- $R^{12}$  und



ist, wobei  $R^7$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ist,  $R^8$  ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Rest ist,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest ausgewählt werden,  $R^{11}$  ein  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl- oder Alkenylrest, ein heterocyclischer nicht aromatischer Ring oder ein  $C_5$ - $C_{20}$  Arylrest mit gegebenenfalls einem Heteroatom ausgewählt aus O, S und N ist, und  $R^{12}$  ein  $C_5$ - $C_{10}$  Arylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer gegebenenfalls aromatischer Ring ist;

oder  $R^2$  und  $R^3$  bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gegebenenfalls aromatischen Ring;

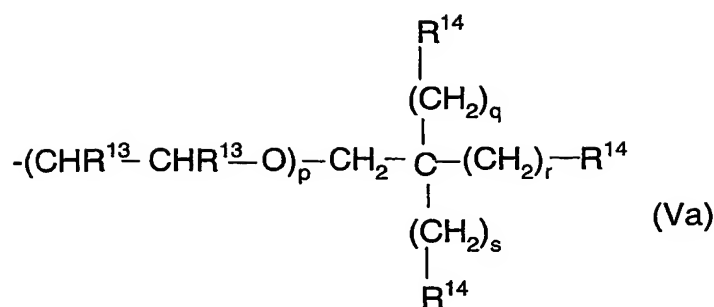
- (iii) mindestens einen Coinitiator ausgewählt aus einer Oniumverbindung, einer Hexaarylbiimidazolverbindung und einer Trihalogenmethylverbindung;
- (iv) mindestens ein Biuret-Oligomer der Formel (V)



wobei  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $Z^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus  $C_2$  -  $C_{18}$  Alkandiyl und  $C_6$  -  $C_{20}$  Arylen,

$B^1$ ,  $B^2$  und  $B^3$  unabhängig voneinander ausgewählt werden aus





wobei  $\text{R}^{13}$  unabhängig aus einem Wasserstoffatom und  $-\text{CH}_3$  ausgewählt wird und  $p = 0$  oder eine ganze Zahl von 1-10 ist, jedes  $\text{R}^{14}$  unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest



$\text{R}^{15}$  ein Wasserstoffatom oder ein  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkylrest ist und

$q, r$  und  $s$  unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,

mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste  $\text{B}^1, \text{B}^2$  und  $\text{B}^3$  mindestens ein  $\text{R}^{14}$  verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn  $\text{B}^1, \text{B}^2$  und  $\text{B}^3$  alle für einen Rest der Formel (Va) stehen, und

(v) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch; und

(vi) gegebenenfalls mindestens ein Metallocen.

11. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren/Oligomeren/Prepolymeren, die von Komponente (i) der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung verschieden sind, alkalilöslichen Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen und oberflächenaktiven Mitteln.



12. Verwendung einer wie in Anspruch 10 oder 11 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements.
13. Herstellung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierten strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:
  - (a) Bereitstellen eines Aluminiumträgers, der durch elektrochemische Aufrauung und gegebenenfalls anschließende Anodisierung und/oder Hydrophilisierung vorbehandelt worden ist, wobei die elektrochemische Aufrauung unter Verwendung eines Salzsäureelektrolyten oder eines Elektrolyten, der im Wesentlichen aus Salzsäure besteht, durchgeführt wurde;
  - (b) Aufbringen einer wie in Anspruch 10 oder 11 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung;
  - (c) Trocknen; und
  - (d) gegebenenfalls Aufbringen einer sauerstoffsperrenden Deckschicht und Trocknen.
14. Druckform erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 9.

KPG Inv. 1203  
Kodak Polychrome Graphics GmbH  
u.Z.: G 2768 DE

### Zusammenfassung

Es werden strahlungsempfindliche Elemente beschrieben mit einem in Salzsäure elektrochemisch aufgerauten Al-Träger und einer strahlungsempfindlichen Beschichtung, die einen Coumarin-Sensibilisator (I), einen Coinitiator, ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit P-OH-Gruppe(n) und ein Biuret-Oligomer umfasst.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**